

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-304936

(43) 公開日 平成7年(1995)11月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/00	L P C			
C 0 8 G 63/60	N P S			
C 0 8 L 63/00	N H W			

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平7-48218

(22) 出願日 平成7年(1995)3月8日

(31) 優先権主張番号 特願平6-45722

(32) 優先日 平6(1994)3月16日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 古田 元信

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 山口 登造

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 液晶ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】優れたハンダ耐熱性、成膜加工性、ガスバリア性を有し、しかもウエルド強度、制振性能、薄肉物性が改良され、かつ安価な液晶ポリエステル樹脂組成物を提供する。

【構成】(A) 液晶ポリエステル、および (B) (a) エチレン単位が50~95重量%、(b) 不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位または不飽和グリシジレート単位が2~30重量%、(c) エチレン系不飽和エステル単位が3~40重量%からなるエポキシ基含有エチレン共重合体を含有し、成分(A)と成分(B)の比率が、成分(A)が55.0~99.9重量%、成分(B)が45.0~0.1重量%である液晶ポリエステル樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 液晶ポリエステル、および (B)

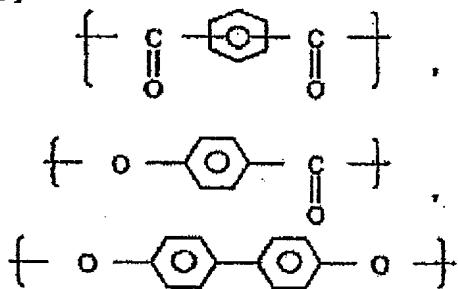
(a) エチレン単位が50～96.5重量%、(b) 不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位または不飽和グリシジリエーテル単位が0.5～30重量%、(c) エチレン系不飽和エステル単位が3～40重量%からなるエポキシ基含有エチレン共重合体を含有し、成分(A)と成分(B)の比率が、成分(A)が55.0～99.9重量%、成分(B)が45.0～0.1重量%である液晶ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 液晶ポリエステルが、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸とを反応させて得られるものであることを特徴とする請求項1記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 (A) 液晶ポリエステルが、異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸の組合せを反応させて得られるものであることを特徴とする請求項1記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

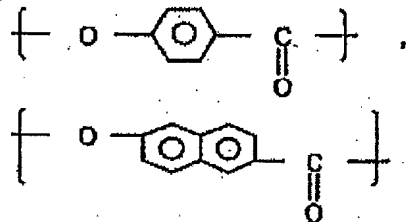
【請求項4】 (A) 液晶ポリエステルが、下記の繰り返し単位からなるものであることを特徴とする請求項1記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

【化1】



【請求項5】 (A) 液晶ポリエステルが、下記の繰り返し単位からなるものであることを特徴とする請求項1記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

【化2】



【請求項6】 成分(B)のエポキシ基含有エチレン共重合体が、曲げ剛性率が10～1300 kg/cm²の範囲である請求項1記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

【請求項7】 液晶ポリエステル樹脂組成物が、流動開始温度において、せん断速度100 SEC⁻¹もしくは1000 SEC⁻¹の少なくとも一方のせん断速度で測定した溶融粘度(粘度1という。)と、流動開始温度より20℃高い温度において流動開始温度での測定と同じせん断

速度で測定した溶融粘度(粘度2という。)との比(粘度2/粘度1)の値が0.1～0.7である請求項1記載の液晶ポリエステル樹脂組成物(ただし、流動開始温度とは4℃/分の昇温速度で加熱された樹脂を荷重100 Kgf/cm²のもとで、内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出すときに、溶融粘度が48000ポイズを示す温度である。)。

【請求項8】 成分(A)の液晶ポリエステルの対数粘度(η_{inh})が1.0～8.0の範囲のものである請求項1記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

【請求項9】 液晶ポリエステル樹脂組成物の流動開始温度が、その成分(A)の液晶ポリエステルの流動開始温度より高いことを特徴とする請求項1記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、射出成形や押出成形などにより、成形品などに利用できる液晶ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 液晶ポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートのような結晶性ポリエステルと異なり、分子が剛直なため溶融状態でも絡み合いを起こさず、液晶状態を有するポリドメインを形成し、低剪断により分子鎖が流れ方向に著しく配向する挙動を示し、一般に溶融型液晶(サーモトロピック液晶)ポリマーと呼ばれている。この特異的な挙動のため、溶融流動性が極めて優れ、0.2～0.5mm程度の薄肉成形品を容易に得ることができ、しかもこの成形品は高強度、高剛性を示すという長所を有している。しかし、異方性が極めて大きいという欠点がある。さらに制振性能も充分ではなく、成形加工温度も高いため用途が限られていた。また、液晶ポリエステルは一般に高価であることも問題であった。

【0003】 液晶ポリエステルの優れた耐熱性、機械的性質を保持し、制振性能、成形品の異方性が改良され、かつ安価な液晶ポリエステル樹脂組成物は強く市場から要望されていた。特開昭56-115357号公報には、溶融加工可能な重合体と異方性溶融体形成性重合体とを含む樹脂組成物が開示され、溶融加工可能な重合体に異方性溶融体形成性重合体を加えることにより、溶融加工可能な重合体の加工性を改良できることが記載されている。例えば、ポリフェニレンエーテル/ポリスチレン混合物に液晶ポリエステルを加えた例などが挙げられている。また特開平2-97555号公報にハンダ耐熱性を向上させる目的で液晶ポリエステルに各種のポリアリーレンオキサイドを配合した樹脂組成物が記載されている。しかしながら、一般に成形温度の高い液晶ポリエステルに、それより成形温度の低いポリフェニレンエーテルなどの非晶性高分子を配合してなる組成物は、組成

物の溶融加工性は向上しても、高温での成形加工の際の配合樹脂の熱分解のために成形品の外観不良が生じるという問題があった。また、該組成物の耐熱性、機械的性質、耐衝撃性などが不充分であるという問題点があった。また、特開昭57-40551号、特開平2-102257号公報などに液晶ポリエステルと芳香族ポリカーボネートからなる組成物が開示されているが、それらは耐熱性や機械的性質などが充分なものではなかった。USP5216073号には液晶ポリマーにエポキシ化ゴムを配合して成るブレンドについて開示されているが、それらの耐熱性、機械的性質も充分なものではなかった。また、特開昭58-201850号公報、特開平1-121357号公報、特開平1-193351号公報などに液晶性高分子に熱可塑性樹脂を配合してなる組成物が記載されているが、いずれも十分な物性を発現するには至っていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れたハンダ耐熱性、成膜加工性、ガスバリア性を有し、しかもウエルド強度、制振性能、薄肉物性が改良され、かつ安価な液晶ポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの問題点を解決するため鋭意検討の結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は次に記す発明からなる。

(1) (A) 液晶ポリエステル、および (B) (a) エチレン単位が50~96.5重量%、(b) 不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位または不飽和グリシジルエーテル単位が0.5~30重量%、(c) エチレン系不飽和エステル単位が3~40重量%からなるエポキシ基含有エチレン共重合体を含有し、成分(A)と成分

(B)の比率が、成分(A)が55.0~99.9重量%、成分(B)が45.0~0.1重量%である液晶ポリエステル樹脂組成物。

(2) (A) 液晶ポリエステルが、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸とを反応させて得られるものであることを特徴とする(1)記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

(3) (A) 液晶ポリエステルが、異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸の組合せを反応させて得られるものであることを特徴とする(1)記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

(4) (A) 液晶ポリエステルが、下記の繰り返し単位

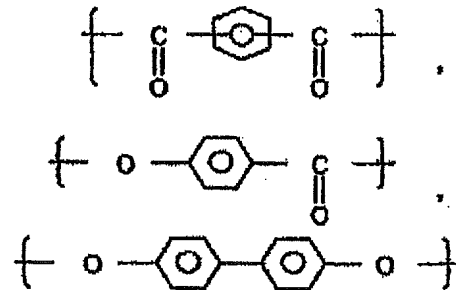
(3)

特開平7-304936

4

からなるものであることを特徴とする(1)記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

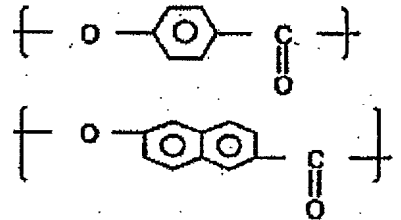
【化3】



10

(5) (A) 液晶ポリエステルが、下記の繰り返し単位からなるものであることを特徴とする(1)記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

【化4】



20

【0006】次に、本発明を詳細に説明する。本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物の成分(A)の液晶ポリエステルは、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルである。具体的には、(1)芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸との組み合わせからなるもの、(2)異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸の組み合わせからなるもの、(3)芳香族ジカルボン酸と核置換芳香族ジオールとの組み合わせからなるもの、(4)ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させて得られるものなどが挙げられ、400℃以下の温度で異方性溶融体を形成するものである。なお、これらの芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオールおよび芳香族ヒドロキシカルボン酸の代わりに、それらのエステル形成性誘導体を使用されることもある。該液晶ポリエステルの繰返し構造単位としては下記のを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

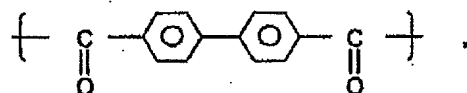
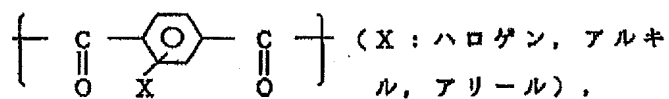
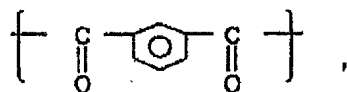
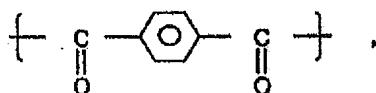
芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し構造単位：

【0007】

【化5】

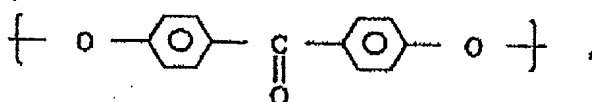
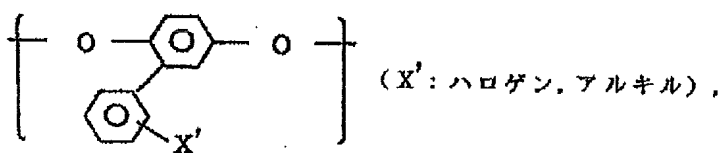
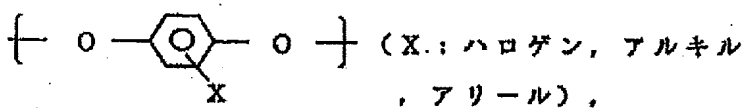
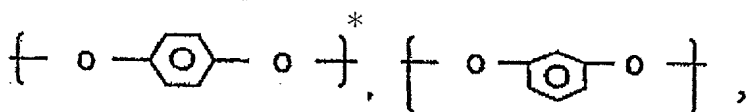
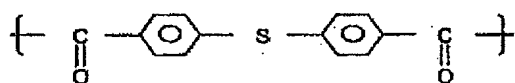
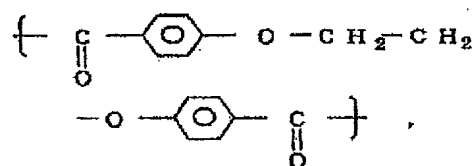
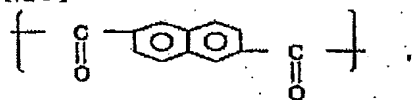
40

5



【0008】

【化6】



【0010】

【化8】

* 芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位:

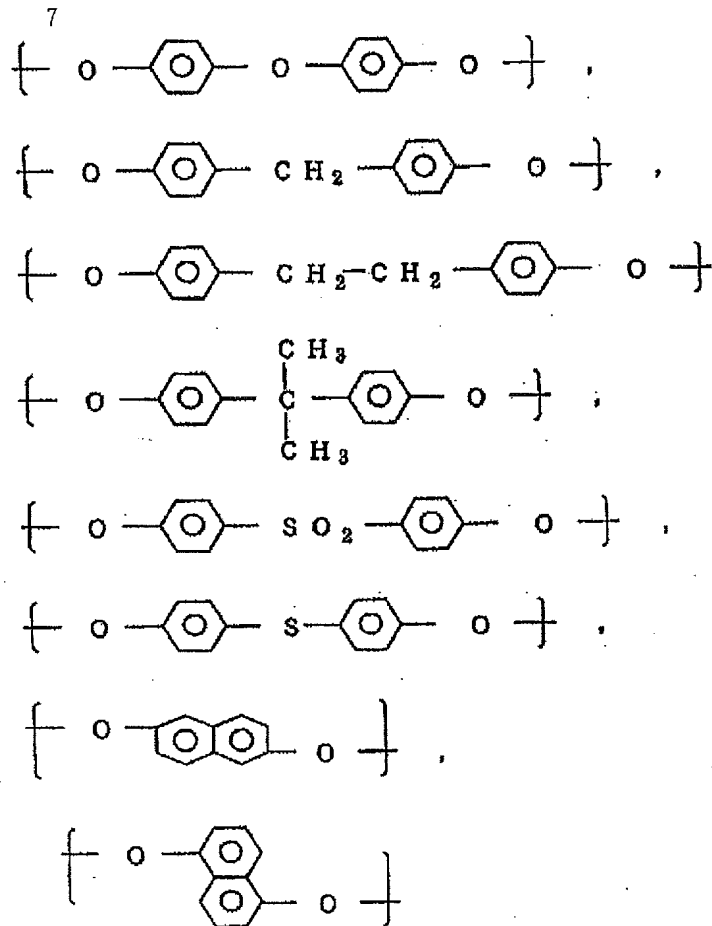
【0009】

【化7】

(5)

特開平7-304936

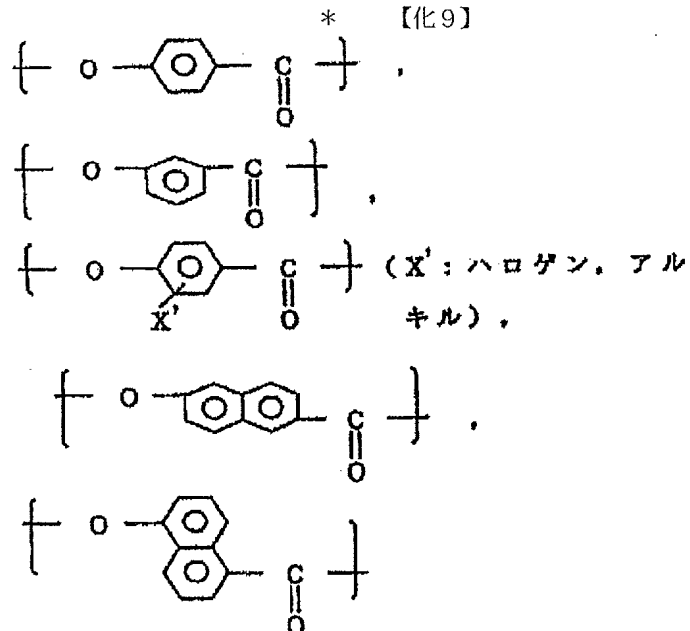
8



芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し構造単位:

* 【0011】

【化9】



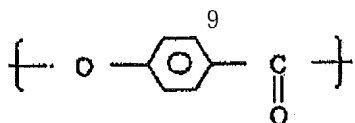
耐熱性、機械的特性、加工性のバランスから特に好ましい液晶ポリエステルは

【化10】

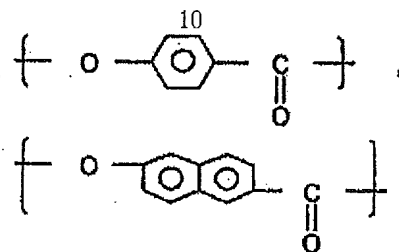
【0012】

(6)

特開平7-304936



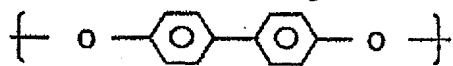
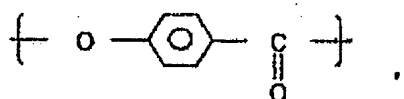
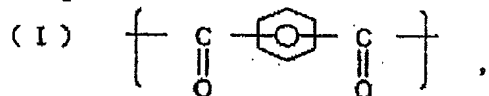
* (II)



なる繰り返し構造単位を含むものであり、具体的には繰り返し構造単位の組み合わせが下記 (I) ~ (V) のものである。

【0013】

【化11】

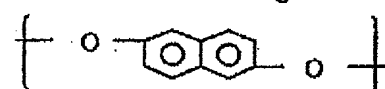
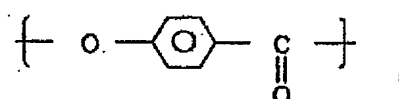
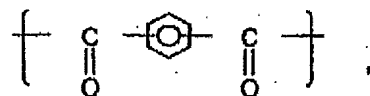


【0015】

【化13】

10

(III)



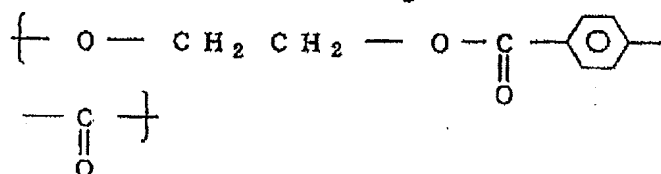
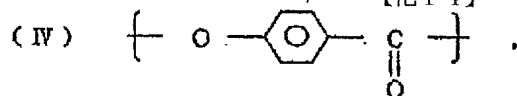
【0014】

【化12】

20

【0016】

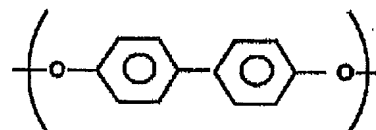
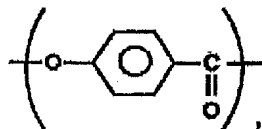
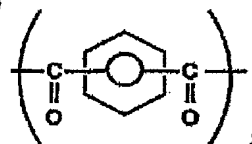
【化14】



【0017】

【化15】

(V)



40

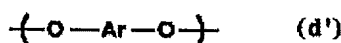
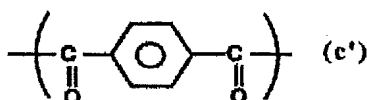
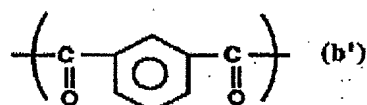
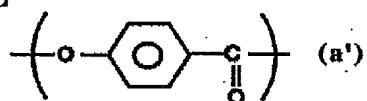
(IV) については、それぞれ、例えば特公昭47-47870号公報、特公昭63-3888号公報、特公昭63-3891号公報、特公昭56-18016号公報などに記載されている。これらの中でさらに好ましくは

(I)、(II)の組み合わせが挙げられる。

【0018】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物において、高い耐熱性が要求される分野には成分(A)の液晶ポリエステルが、下記の繰り返し単位(a')が30~80モル%、繰り返し単位(b')が0~10モル%、繰り返し単位(c')が10~25モル%、繰り返し単位(d')が10~35モル%からなる液晶ポリエステルが好ましく使用される。

【0019】

【化16】



(式中、Arは2価の芳香族基である。)

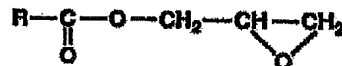
本発明における液晶ポリエステルの対数粘度(η_{in})は、液晶ポリエステル0.1gを2, 3, 5, 6-テトラフロロフェノール10cc中に溶解したのち、ウベローデ粘度計を使用して60℃で測定を行なう。本発明における液晶ポリエステルの対数粘度(η_{in})は、好ましくは1.0~8.0であり、さらに好ましくは2.0~6.0である。該液晶ポリエステルの対数粘度(η_{in})が上記の範囲外であると、得られる組成物の成形加工性が悪かったり、機械的性質、耐熱性が不十分であったりする場合があり、好ましくない。

【0020】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物の成分(B)であるエポキシ基含有エチレン共重合体とは、

(a)エチレン単位が50~96.5重量%、(b)不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位または不飽和グリシジールエーテル単位が0.5~30重量%、好ましくは1~30重量%、(c)エチレン系不飽和エステル単位が3~40重量%からなるエポキシ基含有エチレン共重合体である。本発明におけるエポキシ基含有エチレン共重合体(B)において、(b)不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および不飽和グリシジールエーテル単位を与える化合物は、それぞれ下記一般式化17、化18で表される。

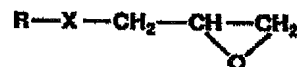
【0021】

【化17】



(Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2~13の炭化水素基である。)

【化18】



(Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2~18の炭化水素基であり、Xは-CH₂-O-または

【化19】



である。)

具体的には、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸グリシジルエステル、アリルグリシジールエーテル、2-メチルアリルグリシジールエーテル、スチレン-p-グリシジールエーテル等が例示される。

【0022】また、本発明におけるエポキシ基含有エチレン共重合体(B)において、(c)エチレン系不飽和エステル単位を与える化合物としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のカルボン酸ビニルエステル、 α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル等が挙げられる。特に酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

【0023】本発明に使用するエポキシ基含有エチレン共重合体(B)としては、たとえばエチレン単位とグリシジルメタクリレート単位およびメチルメタクリレート単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位およびメチルアクリレート単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位およびエチルアクリレート単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位および酢酸ビニル単位からなる共重合体等が挙げられる。本発明に使用する成分(B)のエポキシ基含有エチレン共重合体(B)における構成成分は、(a)エチレン単位が50~96.5重量%、(b)不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位または不飽和グリシジールエーテル単位が0.5~30重量%、(c)エチレン系不飽和エステル化合物単位が3~40重量%である。エチレン単位

(a)が96.5重量%を越えると該組成物の耐衝撃性が低下し、また、50重量%未満だと剛性が低下し、好ましくない。また、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位または不飽和グリシジールエーテル単位が30重量

%を越えると該組成物の剛性が低下し、0.5重量%未満だと耐衝撃性が低下し好ましくない。エチレン系不飽和エステル化合物単位が40重量%を越えると該組成物の剛性が低下し、3重量%未満では低温での耐衝撃性が低下し好ましい結果が得られない。

【0024】また、該エポキシ基含有エチレン共重合体のメルトインデックス（以下、MFRということがある。JIS K6760、190℃、2.16kg荷重）は、好ましくは0.5～100g/10分、さらに好ましくは2～50g/10分である。メルトインデックスはこの範囲外であってもよいが、メルトインデックスが100g/10分を越えると組成物にした時の機械的物性の点で好ましくなく、0.5g/10分未満では成分(A)の液晶ポリエステルとの相溶性が劣り好ましくない。

【0025】本発明に使用するエポキシ基含有エチレン共重合体(B)は、曲げ剛性率が、 $10 \sim 1300 \text{ Kg/cm}^2$ の範囲のものが好ましく、 $20 \sim 1100 \text{ Kg/cm}^2$ のものがさらに好ましい。曲げ剛性率がこの範囲外であると、組成物の成形加工性や機械的性質が不十分となる場合があり好ましくない。

【0026】エポキシ基含有エチレン共重合体は、通常不飽和エポキシ化合物とエチレンをラジカル発生剤の存在下、500～4000気圧、100～300℃で適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下または不存在下に共重合させる方法により製造される。またポリエチレンに不飽和エポキシ化合物およびラジカル発生剤を混合し、押出機の中で溶融グラフト共重合させる方法によっても作られる。本発明の熱可塑性樹脂組成物における成分(A)と成分(B)の比率は、成分(A)が55.0～99.9重量%、好ましくは65.0～99.0重量%、成分(B)が45.0～0.1重量%、好ましくは35.0～1.0重量%である。成分(A)が55.0重量%未満であると該組成物の耐熱性が低下して好ましくない。また、成分(A)が99.9重量%を超えると該組成物の異方性の改良効果が充分でない場合があり、価格的にも高価なものとなり好ましくない。

【0027】本発明における液晶ポリエステル樹脂組成物を製造する方法に特に制限はなく、周知の方法を用いることができる。たとえば、溶液状態で各成分を混合し、溶剤を蒸発させるか、溶剤中に沈殿させる方法が挙げられる。工業的見地からみると溶融状態で各成分を混練する方法が好ましい。溶融混練には一般に使用されている一軸または二軸の押出機、各種のニーダー等の混練装置を用いることができる。特に二軸の高混練機が好ましい。溶融混練に際しては、混練装置のシリンダー設定温度は200～360℃の範囲が好ましく、さらに好ましくは230～350℃である。

【0028】混練に際しては、各成分は予めタンブラーもしくはヘンシェルミキサーのような装置で各成分を均

一に混合してもよいし、必要な場合には混合を省き、混練装置にそれぞれ別個に定量供給する方法も用いることができる。

【0029】混練された該樹脂組成物は、射出成形、押出成形、その他各種の成形法によって成形されるが、予め混練の過程を経ず、射出成形や押出成形時にドライブレンドして溶融加工操作中に混練して、本発明の樹脂組成物とし、直接成形加工品を得ることもできる。本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物を成膜加工することにより、耐熱性の優れたガスバリアフィルムを得ることができる。該組成物の流動開始温度は、成分(A)の液晶ポリエステルの流動開始温度より高いことが好ましい。該組成物の流動開始温度が液晶ポリエステルの流動開始温度より低いと組成物の機械的性質が低下する場合があり好ましくない。

【0030】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物のうち、異方性溶融相を形成し始める温度（流動開始温度）において、せん断速度 100 SEC^{-1} もしくは 1000 SEC^{-1} の少なくとも一方、好ましくは両方のせん断速度で測定した溶融粘度（粘度1という。）と流動開始温度より20℃高い温度において流動開始温度での測定と同じせん断速度で測定した溶融粘度（粘度2という。）との比（粘度2/粘度1）の値が0.1～0.7である液晶ポリエステル樹脂組成物がフィルム化に好ましく用いられる。また、その比の値が0.1～0.5である液晶ポリエステル樹脂組成物がさらに好ましく用いられる。溶融粘度比が上記の範囲外であると成膜加工が困難であったり、得られたフィルムの引張強度の異方性の改良効果が充分でない場合があり好ましくない。ここで、流動開始温度は4℃/分の昇温速度で加熱された樹脂を荷重 100 Kg f/cm^2 のもとで、内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出すときに、溶融粘度が48000ポイズを示す温度である。本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物は常法によって成膜加工することができる。本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物からなる成形体が優れた制振性能、ハンダ耐熱性、薄肉物性、を示し、しかも該組成物が成膜加工性も優れ、得られたフィルムのガスバリア性が良好である理由は必ずしも明らかではないが、液晶ポリエステルとエポキシ基含有エチレン共重合体との間で化学反応が生じ、そのため液晶ポリエステルとエポキシ基含有エチレン共重合体との相溶性が向上したためと考えられる。

【0031】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物においては、所望により無機充填剤が用いられる。このような無機充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ、石膏、ガラスフレーク、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、シリカアルミナ繊維、ホウ酸アルミニウムウイスカ、チタン酸カリウム繊維等が例示される。

【0032】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物に、必要に応じて、さらに、有機充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、無機または有機系着色剤、防錆剤、架橋剤、発泡剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤、フッ素樹脂などの離型改良剤などの各種の添加剤を製造工程中あるいはその後の加工工程において添加することができる。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、これらは単なる例示であり、本発明はこれらに限定されることはない。

(1) 物性の測定方法

流動開始温度：島津社製高化式フローテスターCFT-500型で測定した。すなわち、4℃/分の昇温速度で加熱された樹脂を荷重100Kg/cm²のもとで、内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出すときに、熔融粘度が48000ポイズを示す温度を測定した。

熔融粘度：熔融粘度は東洋精機社製キャピログラフ1Bで、ダイ径0.5mmで、せん断速度100SEC⁻¹、1000SEC⁻¹で測定を行なった。

引張強度、荷重たわみ温度(TDUL)：ASTM4号引張ダンベル、TDUL測定用試験片(127mm長×12.7mm幅×6.4mm厚)を成形し、それぞれASTM D638、ASTM D648に準じて引張強度、TDUL(荷重18.6kg)を測定した。

アイゾット衝撃強度：試験片(6.4mm厚)についてノッチ無でJIS K7110にしたがい、室温および-40℃で測定した。

【0034】制振性：制振性は、デュボン(社)製粘弾性測定装置DMA型を使用し、各射出成形品を共鳴周波数測定方式により、窒素雰囲気下、5℃/minで昇温して粘弾性測定を行ない、損失正接(tanδ)が高いものを制振性良好と判定した。

薄肉物性：肉厚0.5mm、長さ75mm、ネック部の幅5mmの金型を用いて所定の成形温度、金型温度で組成物の射出成形を行なった。得られたダンベル試験片を用いて引張試験を行ない、伸び率と引張強度を求めた。

薄肉流動長：肉厚0.3mm、長さ46mm、幅5mmの矩形を有する4個取りの金型を用いて本発明の組成物を340℃で一定の射出条件のもとで充填した時の4つの矩形における長さ方向の流動長を測定し、その平均値で表した。

ウェルド部強度、非ウェルド部強度：本発明の組成物から図1に示す試験片を成形した。この試験片は厚み3mm、外寸64mm、内寸38mmであった。これから図

1に示すウェルドラインを含む斜線部(64×13mm)を切り出し、スパン間距離40mm、曲げ速度2mm/分で曲げ強度を測定した。また、同一形状の試験片から非ウェルド部(64×13mm)を切り出し、同様にして曲げ強度を測定した。

ハンダ耐熱温度：厚みが0.8mmのJIS1(1/2)号ダンベルを成形し、錫60%と鉛40%とからなる260℃のハンダ浴に浸漬し、同温度で60秒間保持した後取り出し、外観を観察する。その後、該ハンダ浴を10℃ずつ昇温させ同様の試験を行ない、同試験片が発泡または変形を生じない最高温度を求めた。例えば、310℃で初めて発泡または変形を生じた場合のハンダ耐熱温度は300℃である。

(i1) フィルム物性

フィルム外観：得られた組成物フィルムを肉眼で観察し以下の基準で評価した。

○ 外観良好で色むらは認められない。

△ 色むらが認められる。

酸素ガス透過率：JIS K7126 A法(差圧法)に従って温度20℃で酸素ガスを用いて測定した。

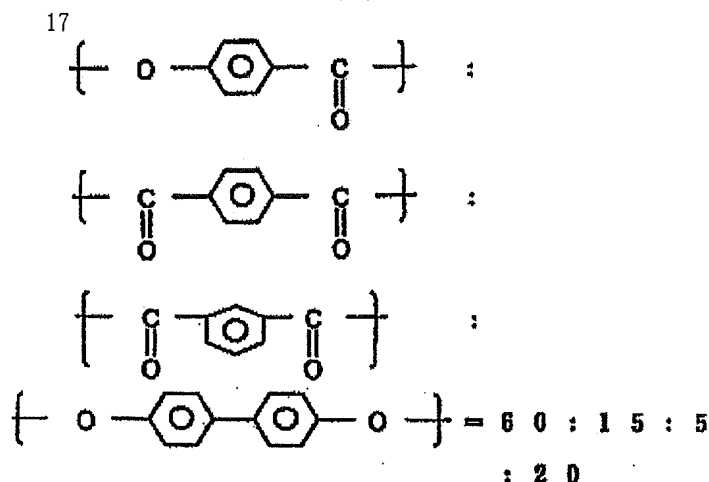
水蒸気透過率：JIS Z0208(カップ法)に従って、温度40℃、相対湿度90%の条件で測定した。なお酸素ガス透過率、水蒸気透過率は膜厚みを25μmに換算して求めた。

【0035】(2) 成分(A)の液晶ポリエステル

(i) p-アセトキシ安息香酸10.8kg(60モル)、テレフタル酸2.49kg(15モル)、イソフタル酸0.83kg(5モル)および4,4'-ジアセトキシジフェニル5.45kg(20.2モル)を撚型攪拌翼をもつ重合槽に仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら昇温し330℃で1時間重合させた。この間に副生する酢酸を除去しながら、強力な攪拌下で重合させた。その後、系を徐々に冷却し、200℃で得られたポリマーを系外へ取出した。この得られたポリマーを細川ミクロン(株)製のハンマーミルで粉碎し、2.5mm以下の粒子とした。これを更にロータリーキルン中で窒素ガス雰囲気下に280℃で3時間処理することによって、流動温度が324℃の粒子状の下記の繰り返し構造単位からなる全芳香族ポリエステルを得た。以下該液晶ポリエステルをA-1と略記する。このポリマーは加圧下で340℃以上で光学異方性を示した。また、 η_{inh} = 2.5であった。液晶ポリエステルA-1の繰り返し構造単位は、次の通りである。

【0036】

【化20】

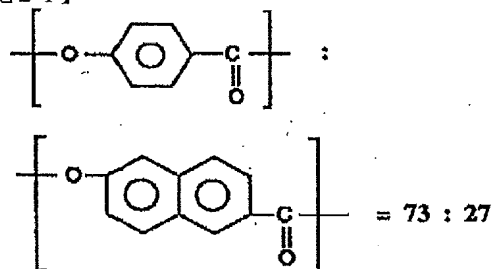


18

【0037】 (ii) p-ヒドロキシ安息香酸16.6 kg (12.1モル) と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸8.4 kg (4.5モル) および無水酢酸18.6 kg (18.2モル) を櫛型攪拌翼付きの重合槽に仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら昇温し、320℃で1時間、そしてさらに2.0 torrの減圧下に320℃で1時間重合させた。この間に、副生する酢酸を系外へ留出し続けた。その後、系を除々に冷却し、180℃で得られたポリマーを系外へ取出した。この得られたポリマーを前記の(i)と同様に粉碎したあと、ロータリーキルン中で窒素ガス雰囲気下に240℃で5時間処理することによって、流動温度が270℃の粒子状の下記の繰り返し単位からなる全芳香族ポリエステルを得た。以下該液晶ポリエステルをA-2と略記する。このポリマーは加圧下で280℃以上で光学異方性を示した。また、 $\eta_{\text{inh}} = 5.1$ であった。液晶ポリエステルA-2の繰り返し構造単位の比率は次の通りである。

【0038】

【化21】



【0039】 (3) 成分(B)のエポキシ基含有エチレン共重合体成分(B)として使用した該共重合体は以下のものである。

略称 B-1 住友化学工業(株)製 商品名 ボンドファースト 7L、

組成 エチレン/グリシジルメタクリレート/メチルアクリレート=67/3/30、

MFR (190℃、2.16 kg 荷重) = 9 g/10

分。

曲げ剛性率=60 Kg/cm²。

略称 B-2 住友化学工業(株)製 商品名 ボンドファースト 2C、

組成 エチレン/グリシジルメタクリレート=94/6、

MFR (190℃、2.16 kg 荷重) = 3 g/10分。

曲げ剛性率=1000 Kg/cm²。

略称 B-3 住友化学工業(株)製 商品名 ボンドファースト 20B、組成 エチレン/グリシジルメタクリレート/酢酸ビニル=83/12/5、MFR (190℃、2.16 kg 荷重) = 20 g/10分。

曲げ剛性率=430 Kg/cm²。

【0040】実施例1~5、比較例1~2

表1の組成で各成分を安定剤とともにヘンシェルミキサーで混合したのち、池貝鉄工(株)製PCM-30型二軸押出機を用いてシリンダー設定温度327℃で組成物を混練し、日精樹脂工業(株)製PS40E5ASE型射出成形機を用いて、成形温度347℃、金型温度80℃で射出成形した成形品について前記の要領で物性測定を行なった。得られた結果を表1~表3に示す。上記の方法で得られた組成物を、Tダイを備えた田辺プラスチック(株)製VS20-20型単軸押出機を使用してシリンダー設定温度350~360℃、スクリー回転数80 rpmでスリット幅10 cm、スリット間隔0.7 mmのTダイから押出し、長手方向に4 m/minで巻き取って、厚さ20~50 μmのフィルムを得た。このフィルムの物性測定結果を表1~表3に示す。

【0041】実施例6、比較例3~4

表4の組成で各成分を安定剤とともにヘンシェルミキサーで混合したのち、池貝鉄工(株)製PCM-30型二軸押出機を用いてシリンダー設定温度257℃で組成物を混練し、日精樹脂工業(株)製PS40E5ASE型射出成形機を用いて、成形温度258℃、金型温度60℃で射出成形した成形品について前記の要領で物性測定

を行なった。得られた結果を表4～表6に示す。上記の方法で得られた組成物を押出機のシリンダー設定温度を280～310℃とした以外は前記の実施例1～5と同様にしてフィルムを作製、その物性測定を行なった。得られた結果を表4～表6に示す。

【0042】

【表1】

組 成 (重量%)				物 性											
成分(1)の 重量比(%)	成分(2)の 重量比(%)	成分(3)の 重量比(%)	その他の 成分	引張試験		TDL (℃)	アイソット試験強度 (kg/cm ²)		tan δ		弾力特性		非晶性材料強度 (kg/cm ²)	非晶性材料強度 (kg/cm ²)	
				伸び率 (%)	破断点強度 (kg/cm ²)		(25℃)	(150℃)	伸び率 (%)	破断点強度 (kg/cm ²)	海面膨張率 (310℃, mm)				
実施例 1	A-1 88	B-1 2	0	7.5	1700	259	83	27	0.08	0.06	9.0	3040	177	740	250
" 2	A-1 95	B-1 5	0	7.8	1730	254	86	28	0.08	0.07	9.4	3090	184	730	290
" 3	A-1 90	B-1 10	0	10.1	1930	243	88	33	0.07	0.09	9.1	3000	191	760	320
" 4	A-1 80	B-1 20	0	10.4	1860	238	58	35	0.11	0.12	8.6	2850	150	610	310
" 5	A-1 70	B-1 30	0	9.4	990	215	43	28	0.12	0.14	8.2	1760	103	520	300
比較例 1	A-1 100	0	0	5.2	1620	265	70	30	0.04	0.03	4.0	3080	162	780	200
" 2	A-1 80	0	20 ¹⁾	1.2	790	201	7	2	0.03	0.02	2.1	1040	85	460	250

※ 1 住友化学工業(株) 製 低密度ポリエチレン、スミカセン F-101 (登録商標)
(伸び率等): 2300 kg/cm²

*1 住友化学工業(株)製 低密度ポリエチレン、スミカセン F-101 (延伸倍率: 2300 kg/cm²)

【0043】

【表2】

10

20

30

40

	ハンダ 耐熱温度 (°C)	フィルム 外 観	水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm}$)	酸素透過率 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm}$)
実施例 1	300	△	0.3	0.3
" 2	280	○	0.4	0.3
" 3	290	○	0.3	0.2
" 4	290	○	0.4	0.4
" 5	280	○	0.5	0.4
比較例 1	300	成膜不可	—	—
" 2	260	成膜不可	—	—

【0044】

【表3】

【0045】
【表4】

23

(13)

	流動開始 温度 (F T)	溶解粘度 1	溶解粘度 2	溶解粘度 3	溶解粘度 4	溶解粘度の比	
		FTで測定		FT+20℃で測定		粘度比 1	粘度比 2
		100 sec ⁻¹ 1000 sec ⁻¹	poise	100 sec ⁻¹ 1000 sec ⁻¹	100 sec ⁻¹ の場合	溶解粘度 3 / 溶解粘度 1	溶解粘度 4 / 溶解粘度 2
実施例 1	321	48000	8200	4900 1000	0.102	0.122	
実施例 2	321	47000	8400	5500 1200	0.111	0.143	
実施例 3	322	44000	7800	6300 1400	0.143	0.178	
実施例 4	326	42000	7400	7800 1800	0.181	0.250	
実施例 5	332	37000	6800	9500 2160	0.257	0.316	
比較例 1	320	48000	8200	3000 700	0.063	0.085	
比較例 2	245	23000	4200	18000 3400	0.783	0.810	

*1 住友化学工業株式会社製 低粘度ポリエチレン、スミカセン F-101 (登録商標)

24

特開平7-304936

	組 成 (重量%)	物 性											
		引張試験		TDL (℃)	アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)		tan δ		薄肉物性		非割付部強度 (kg/cm ²)	割付部強度 (kg/cm ²)	
		成分(1)の 重量含有率 5%重合体	伸び率 (%)		破断点強度 (kg/cm ²)	差 延	破断エネルギー	(25℃)	(150℃)	伸び率 (%)			破断点強度 (kg/cm ²)
比較例 3	A-2 92	B-2 8	13.7	1990	180		15	0.08	0.09	12.4	1830	780	280
実施例 6	A-2 80	B-3 20	12.8	1280	158		86	0.10	0.11	10.8	1770	670	300
比較例 4	A-2 100	0	11.5	1740	183		71	0.02	0.02	6.9	1970	920	亀裂発生 測定不可

25

(14)

特開平7-304936

26

【0046】

【表5】

10

20

30

	フィルム 外 観	水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$)	酸素透過率 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$)
比較例 3	△	0.4	0.3
実施例 6	○	0.4	0.4
比較例 4	成膜不可	—	—

【0047】

【表6】

	流動開始 温度 (F.T)	溶解粘度1	溶解粘度2	溶解粘度3	溶解粘度4	溶解粘度の比	
		FTで測定	FTで測定	FT+20℃で測定		粘度比1	粘度比2
		100sec ⁻¹	1000sec ⁻¹	100sec ⁻¹	1000sec ⁻¹	溶解粘度3/溶解粘度1	溶解粘度4/溶解粘度2
	(℃)	poise	poise	poise		100sec ⁻¹ の場合	1000sec ⁻¹ の場合
比較例 3	265	42000	7600	8500	1800	0.202	0.237
実施例 6	266	41000	7200	13000	3000	0.317	0.416
比較例 4	269	56000	9200	4800	1500	0.088	0.168

20

30

40

50

【0048】

【発明の効果】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物は、ハンダ耐熱性、成膜加工性、ガスバリア性を有し、しかもウェルド強度、制振性能、薄肉物性が改良され、かつ安価なものである。該樹脂組成物は、このような特性を生かして射出成形や押出成形により成形品、シート、チューブ、フィルム、繊維、積層物、コーティング材等に好適に用いられる。

*

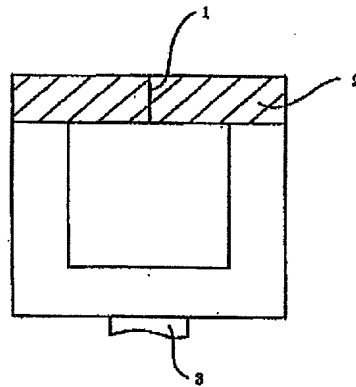
* 【図面の簡単な説明】

【図1】ウェルド部強度、非ウェルド部強度測定用の試験片の形状を示す図。

【符号の説明】

1. ウェルドライン。
2. 切り出し部。
3. ゲート。

【図1】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-304936

(43)Date of publication of application : 21.11.1995

(51)Int.Cl.

C08L 67/00

C08G 63/60

C08L 63/00

(21)Application number : 07-048218

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 08.03.1995

(72)Inventor : FURUTA MOTONOBU
YAMAGUCHI TAKAZOU

(30)Priority

Priority number : 06 45722 Priority date : 16.03.1994 Priority country : JP

(54) LIQUID-CRYSTALLINE POLYESTER RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the compsn. which is low in cost, is excellent in soldering heat resistance, film-forming properties, and gas barrier properties, and has improved weld strength, vibration-damping properties, and thin-wall properties.

CONSTITUTION: This compsn. contains 55.0-99.9wt.% liq.-crystalline polyester resin and 45.0-0.1wt.% epoxidized ethylene copolymer comprising 0-95wt.% ethylene units, 0.5-30wt.% unsatd. glycidyl carboxylate units or unsatd. glycidyl ether units, and 3-40wt.% ethylenically unsatd. ester units.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Liquid crystal polyester and the (B) and (a) ethylene unit (A) 50 to 96.5 weight %, An unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester unit or an unsaturation glycidyl ether unit (b) 0.5 to 30 weight %, (c) A liquid-crystal-polyester-resin constituent whose ingredient (B) an ingredient (A) is 55.0 to 99.9 weight %, an ethylene system unsaturated ester unit contains an epoxy group content ethylenic copolymer which consists of 3 to 40 weight %, and a ratio of an ingredient (A) and an ingredient (B) is 45.0 to 0.1 weight %.

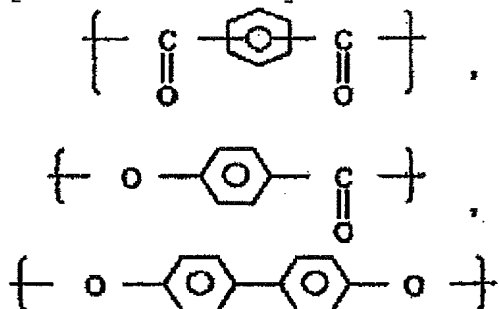
[Claim 2](A) The liquid-crystal-polyester-resin constituent according to claim 1, wherein liquid crystal polyester is what is produced by making aromatic dicarboxylic acid, aromaticdiol, and aromatic hydroxycarboxylic acid react.

[Claim 3](A) The liquid-crystal-polyester-resin constituent according to claim 1, wherein liquid

crystal polyester is what is produced by making combination of aromatic hydroxycarboxylic acid of a different kind react.

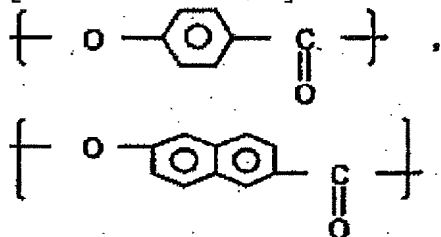
[Claim 4](A) The liquid-crystal-polyester-resin constituent according to claim 1, wherein liquid crystal polyester is what consists of the following repeating unit.

[Chemical formula 1]



[Claim 5](A) The liquid-crystal-polyester-resin constituent according to claim 1, wherein liquid crystal polyester is what consists of the following repeating unit.

[Chemical formula 2]



[Claim 6]The liquid-crystal-polyester-resin constituent according to claim 1 whose rate of flexural rigidity an epoxy group content ethylenic copolymer of an ingredient (B) is the range of $10 - 1300 \text{ kg/cm}^2$.

[Claim 7]Melt viscosity (it is called the viscosity 1.) which a liquid-crystal-polyester-resin constituent measured at flow beginning temperature with at least one shear rate of shear-rate 100SEC^{-1} or 1000SEC^{-1} , The liquid-crystal-polyester-resin constituent according to claim 1 whose values of a ratio (2/of viscosity viscosity 1) with melt viscosity (it is called the viscosity 2.) measured with the same shear rate as measurement with flow beginning temperature at a temperature higher 20 ** than flow beginning temperature are 0.1-0.7 (however) Flow beginning temperature is a temperature melt viscosity indicates 48000 voices to be, when it is a basis of load 100 Kg/cm^2 and resin heated with 4 ** the heating rate for /is extruded from a nozzle 1 mm in inside diameter, and 10 mm in length. .

[Claim 8]The liquid-crystal-polyester constituent according to claim 1 whose logarithmic viscosity (η_{inh}) of liquid crystal polyester of an ingredient (A) is a thing of the range of 1.0-8.0.

[Claim 9]The liquid-crystal-polyester-resin constituent according to claim 1 in which flow beginning temperature of a liquid-crystal-polyester-resin constituent is characterized by being higher than flow beginning temperature of liquid crystal polyester of the ingredient (A).

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original

precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the liquid-crystal-polyester-resin constituent which can be used for mold goods etc. by injection moulding, extrusion molding, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Liquid crystal polyester differs from crystalline polyester like polyethylene terephthalate or polybutylene terephthalate, Since the molecule is upright, also by the molten state, a tangle is not caused, but the poly domain which has a liquid crystal state is formed, the action in which a chain carries out orientation to a flow direction remarkably by low shearing is shown, and, generally it is called melting type liquid crystal (thermotropic liquid crystal) polymer. For this specific action, melting mobility is extremely excellent, about 0.2–0.5-mm light-gage mold goods can be obtained easily, and, moreover, these mold goods have the strong point in which high intensity and high rigidity are shown. However, there is a fault that anisotropy is very large. Since damping performances were not still more enough, either and fabricating-operation temperature was also high, the use was restricted. It was a problem that liquid crystal polyester is generally also expensive.

[0003] The heat resistance and mechanical properties which were excellent in liquid crystal polyester were held, damping performances and the anisotropy of mold goods were improved, and the inexpensive liquid-crystal-polyester-resin constituent was strongly demanded from the commercial scene. It is indicated by JP, S56-115357, A the polymer in which melting processing is possible, and an anisotropy melting object plasticity polymer, and adding an anisotropy melting object plasticity polymer to the polymer in which melting processing is possible that the processability of the polymer in which melting processing is possible is improvable. For example, the example etc. which added liquid crystal polyester to polyphenylene ether / polystyrene mixture are given. The resin composite which blended various kinds of polyarylene oxide with liquid crystal polyester for the purpose of raising solder heat resistance to JP, H2-97555, A is indicated. However, the constituent which generally blends with liquid crystal polyester with high molding temperature amorphous polymers, such as polyphenylene ether whose molding temperature is lower than it, Even if the melting processability of the constituent improved, there was a problem that the appearance defect of mold goods arose for the pyrolysis of compounded resin in the case of the fabricating operation in an elevated temperature. There was a problem that the heat resistance of this constituent, mechanical properties, shock resistance, etc. were insufficient. Although the constituent which becomes JP, 57-40551, A, JP, H2-102257, A, etc. from liquid crystal polyester and aromatic polycarbonate was indicated, they had neither heat resistance, nor enough mechanical properties, etc. Although indicated by USP No. 5216073 about the blend which blends epoxidation rubber with a liquid crystal polymer, those heat resistance and mechanical properties were not enough, either. Although the constituent which blends thermoplastics with a liquid crystallinity polymer at JP, S58-201850, A, JP, H1-121357, A, JP, H1-193351, A, etc. is indicated, it has not come to reveal physical properties with sufficient all.

[0004]

[Problem to be solved by the invention] The purpose of this invention has the outstanding solder heat resistance, membrane formation processability, and GASUBARIA nature, and there is in weld strength, damping performances, and light-gage physical properties being improved moreover, and providing an inexpensive liquid-crystal-polyester-resin constituent.

[0005]

[Means for solving problem] This invention persons reached this invention wholeheartedly as a

result of examination in order to solve these problems. That is, this invention consists of invention described below.

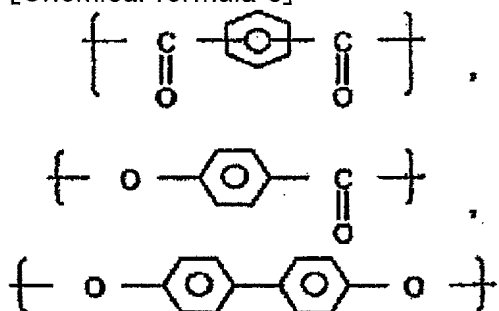
(1) (A) liquid crystal polyester and the (B) and (a) ethylene unit 50 to 96.5 weight %, An unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester unit or an unsaturation glycidyl ether unit (b) 0.5 to 30 weight %, (c) The liquid-crystal-polyester-resin constituent whose ingredient (B) an ingredient (A) is 55.0 to 99.9 weight %, an ethylene system unsaturated ester unit contains the epoxy group content ethylenic copolymer which consists of 3 to 40 weight %, and the ratio of an ingredient (A) and an ingredient (B) is 45.0 to 0.1 weight %.

(2) Liquid-crystal-polyester-resin constituent given in (1), wherein (A) liquid crystal polyester is what is produced by making aromatic dicarboxylic acid, aromaticdiol, and aromatic hydroxycarboxylic acid react.

(3) Liquid-crystal-polyester-resin constituent given in (1), wherein (A) liquid crystal polyester is what is produced by making the combination of aromatic hydroxycarboxylic acid of a different kind react.

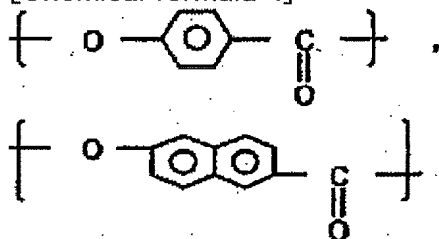
(4) Liquid-crystal-polyester-resin constituent given in (1), wherein (A) liquid crystal polyester is what consists of the following repeating unit.

[Chemical formula 3]



(5) Liquid-crystal-polyester-resin constituent given in (1), wherein (A) liquid crystal polyester is what consists of the following repeating unit.

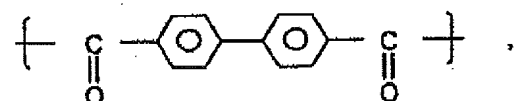
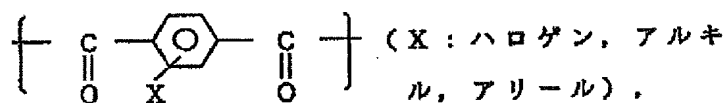
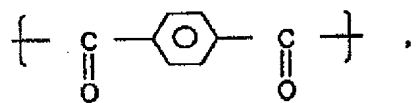
[Chemical formula 4]



[0006]Next, this invention is explained in detail. Liquid crystal polyester of the ingredient (A) of the liquid-crystal-polyester-resin constituent of this invention is polyester called a thermotropic liquid crystal polymer. What specifically consists of combination of (1) aromatic dicarboxylic acid, aromaticdiol, and aromatic hydroxycarboxylic acid, (2) What consists of combination of aromatic hydroxycarboxylic acid of a different kind, (3) What is produced by making aromatic hydroxycarboxylic acid react to polyester, such as what consists of combination of aromatic dicarboxylic acid and nuclear substitution aromaticdiol, and (4) polyethylene terephthalate, is mentioned, and form an anisotropy melting object at the temperature of 400 ** or less. Those ester plasticity derivatives may be used instead of these aromatic dicarboxylic acid, aromaticdiol, and aromatic hydroxycarboxylic acid. Although the following can be illustrated as a repetitive construct unit of this liquid crystal polyester, it is not limited to these.

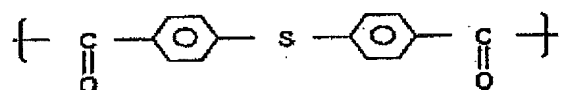
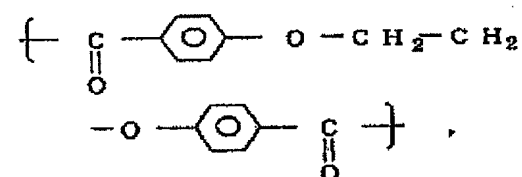
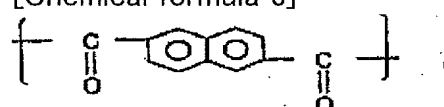
Repeated structure unit originating in aromatic dicarboxylic acid : [0007]

[Chemical formula 5]



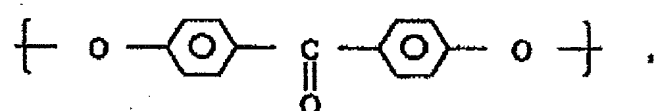
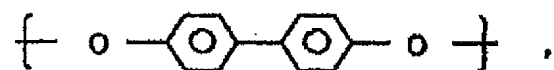
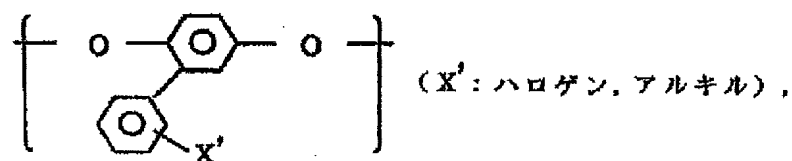
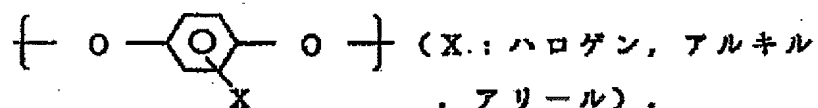
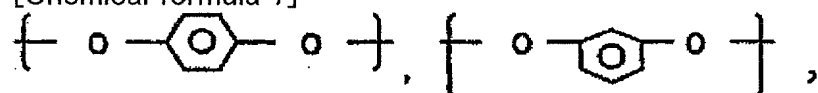
[0008]

[Chemical formula 6]



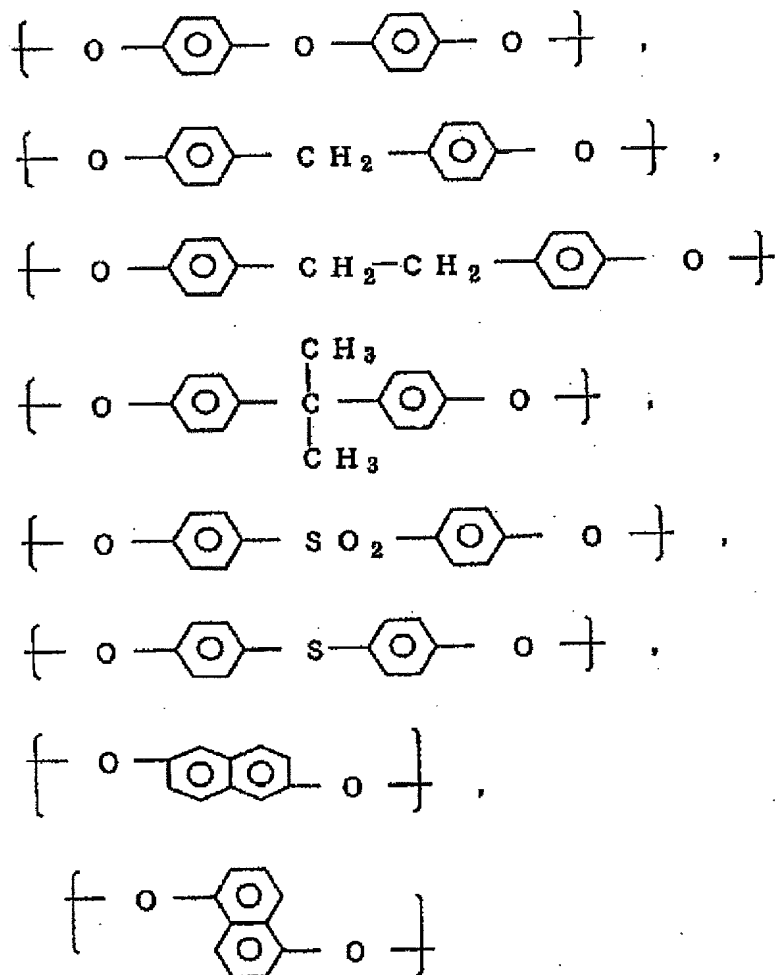
Repetitive construct unit originating in aromaticdiol : [0009]

[Chemical formula 7]

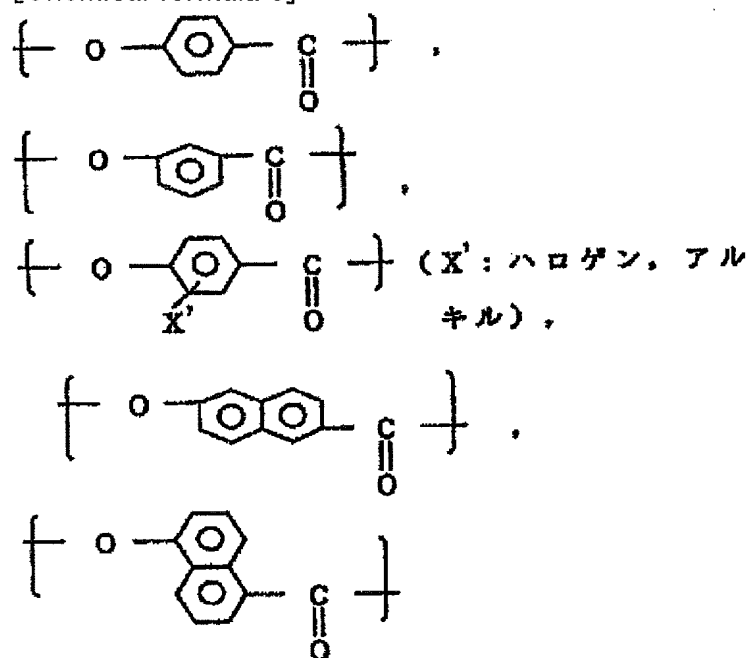


[0010]

[Chemical formula 8]

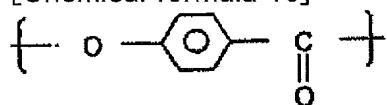


Repetitive construct unit originating in aromatic hydroxycarboxylic acid :[0011]
 [Chemical formula 9]



Liquid crystal polyester especially desirable from the balance of heat resistance, a mechanical property, and processability [0012]

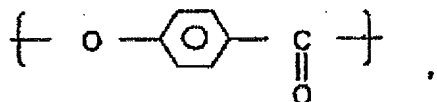
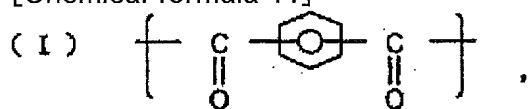
[Chemical formula 10]



The becoming repeated structure unit is included and the combination of a repeated structure unit is specifically a thing of the following (I) - (V).

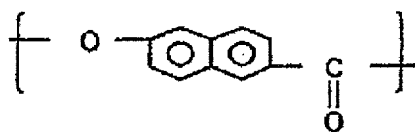
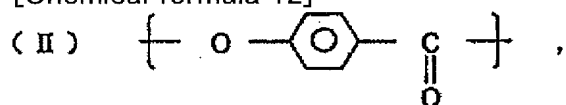
[0013]

[Chemical formula 11]



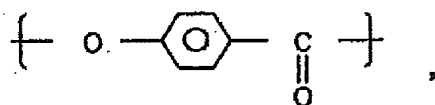
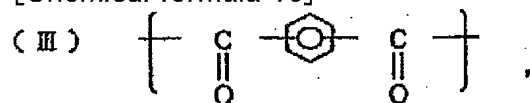
[0014]

[Chemical formula 12]



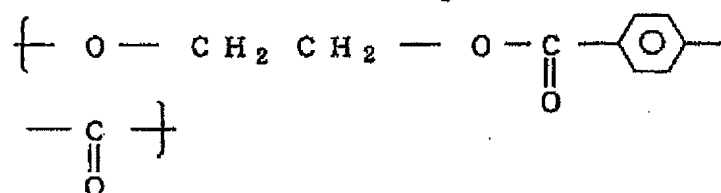
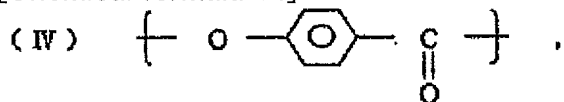
[0015]

[Chemical formula 13]



[0016]

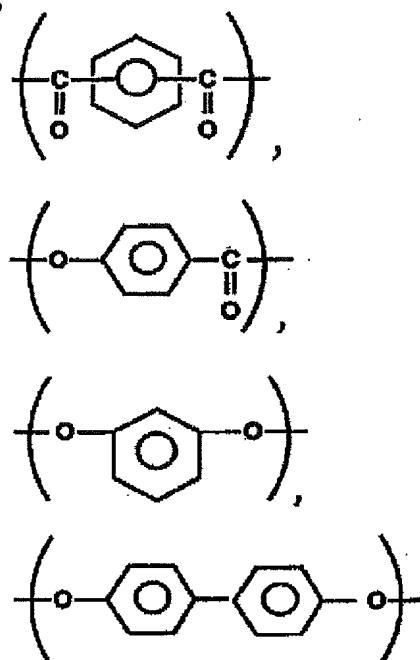
[Chemical formula 14]



[0017]

[Chemical formula 15]

(V)

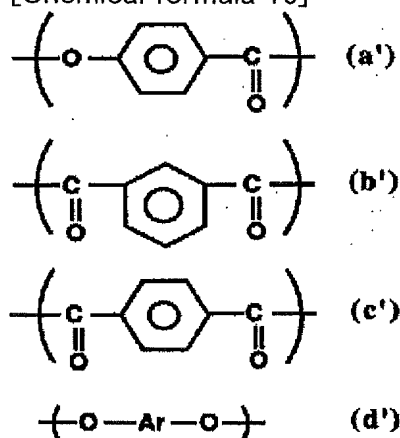


This liquid-crystal-polyester (I), (II), (III), and (IV) are indicated to JP,S47-47870,B, JP,S63-3888,B, JP,S63-3891,B, JP,S56-18016,B, etc., respectively. The combination of (I) and (II) is mentioned still more preferably in these.

[0018] In the liquid-crystal-polyester-resin constituent of this invention, in the field as which high heat resistance is required, liquid crystal polyester of an ingredient (A), The liquid crystal polyester in which 30-80-mol % and a repeating unit (b') become in the following repeating unit (a'), and 10-25-mol % and a repeating unit (d') consist of 10-35-mol % in 0-10-mol % and a repeating unit (c') is used preferably.

[0019]

[Chemical formula 16]



(Ar is a divalent aromatic group among a formula.)

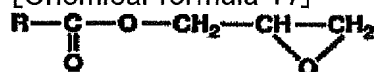
the logarithmic viscosity (η_{inh}) of liquid crystal polyester in this invention -- the liquid crystal polyester 0.1g -- 2,3,5,6-tetrafluorophenol 10cc -- after dissolving in inside, it measures at 60 ** using an ubellohde's viscosimeter. The logarithmic viscosity (η_{inh}) of liquid crystal polyester in this invention is 1.0-8.0 preferably, and is 2.0-6.0 still more preferably. The molding workability of the constituent obtained as the logarithmic viscosity (η_{inh}) of this liquid crystal polyester is

outside the above-mentioned range may be bad, or mechanical properties and heat resistance may be insufficient, and it is not desirable.

[0020] With the epoxy group content ethylenic copolymer which is an ingredient (B) of the liquid-crystal-polyester-resin constituent of this invention. In an ethylene unit, (b) unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester unit or an unsaturation glycidyl ether unit 50 to 96.5 weight % (a) 0.5 to 30 weight %, (c) ethylene system unsaturated ester unit is an epoxy group content ethylenic copolymer which consists of 3 to 40 weight % one to 30 weight % preferably. In the epoxy group content ethylenic copolymer (B) in this invention, the compound which gives (b) unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester unit and an unsaturation glycidyl ether unit is expressed with the following-general-formula-izing 17 and ** 18, respectively.

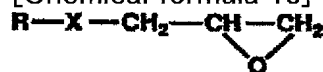
[0021]

[Chemical formula 17]



(R is a hydrocarbon group of the carbon numbers 2-13 which have an ethylene system unsaturated bond.)

[Chemical formula 18]



R is a hydrocarbon group of the carbon numbers 2-18 which have an ethylene system unsaturated bond -- X -CH₂-O- or [Chemical formula 19]



It comes out.

Specifically, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, itaconic acid glycidyl ester, allyl glycidyl ether, 2-methyl allyl glycidyl ether, styrene p-glycidyl ether, etc. are illustrated.

[0022] In an epoxy group content ethylenic copolymer (B) in this invention, as a compound which gives (c) ethylene system unsaturated ester unit, Carboxylic acid vinyl ester [, such as vinyl acetate vinyl propionate, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, and butyl methacrylate,], alpha, and beta-unsaturated carboxylic acid alkyl ester etc. are mentioned. Especially vinyl acetate, methyl acrylate, and ethyl acrylate are preferred.

[0023] As an epoxy group content ethylenic copolymer (B) used for this invention, For example, a copolymer which consists of an ethylene unit, a glycidyl methacrylate unit, and a methyl methacrylate unit, A copolymer which consists of an ethylene unit, a glycidyl methacrylate unit, and a methyl acrylate unit, A copolymer etc. which consist of a copolymer and an ethylene unit which consist of an ethylene unit, a glycidyl methacrylate unit, and an ethyl acrylate unit, a glycidyl methacrylate unit, and a vinyl acetate unit are mentioned. A constituent in an epoxy group content ethylenic copolymer (B) of an ingredient (B) used for this invention, (a) (b) unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester unit or an unsaturation glycidyl ether unit is [(c) ethylene system unsaturation ester compound unit of an ethylene unit] 3 to 40 weight % 0.5 to 30 weight % 50 to 96.5 weight %. If an ethylene unit (a) exceeds 96.5 weight %, the shock resistance of this constituent will fall, and if it is less than 50 weight %, rigidity will fall, and it is not desirable. If the rigidity of this constituent will fall if an unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester unit or an unsaturation glycidyl ether unit exceeds 30 weight %, and it is less than 0.5 weight %, shock resistance falls and it is not desirable. If an ethylene system unsaturation ester compound unit exceeds 40 weight %, the rigidity of this constituent will fall, at less than 3 weight %, shock resistance in low temperature falls and a desirable result is not obtained.

[0024] The melt index of this epoxy group content ethylenic copolymer (it may be hereafter called MFR.) JIS K6760, 190 **, and 2.16 kg loads -- desirable -- 0.5-100g/-- they are 2-50g/10 minutes still more preferably for 10 minutes. Although a melt index may be outside this

range, if a melt index exceeds 100g/10 minutes, in respect of mechanical properties when a constituent is used, undesirably, in 0.5g/less than 10 minutes, compatibility with liquid crystal polyester of an ingredient (A) is inferior in it, and it is not preferred.

[0025]The thing of the range of 10 – 1300 kg/cm² has a preferred rate of flexural rigidity, and the epoxy group content ethylenic copolymer (B) used for this invention has a still more preferred thing of 20 – 1100 kg/cm². The rate of flexural rigidity may become insufficient [the molding workability or mechanical properties of a constituent] for it to be outside this range, and is not preferred.

[0026]An epoxy group content ethylenic copolymer is usually manufactured in an unsaturated epoxy compound and ethylene by the method of carrying out copolymerization the bottom of existence of a radical generator, 500–4000 atmospheres, and under existence of a solvent suitable at 100–300 ** and a chain transfer agent, or absence. An unsaturated epoxy compound and a radical generator are mixed in polyethylene, and it is made also by the method of carrying out melting graft copolymerization in an extrusion machine. An ingredient (A) is [the ingredient (B) of the ratio of the ingredient (A) in the thermoplastic resin composition of this invention and an ingredient (B)] 35.0 to 1.0 weight % preferably 45.0 to 0.1weight % 65.0 to 99.0weight % 55.0 to 99.9weight %. The heat resistance of this constituent falls that an ingredient (A) is less than 55.0 weight %, and it is not desirable. If an ingredient (A) exceeds 99.9 weight %, it may not be enough, and the improvement effect of the anisotropy of this constituent will become expensive also in price, and is not preferred.

[0027]There is no restriction in particular in the method of manufacturing the liquid-crystal-polyester-resin constituent in this invention, and the well-known method can be used. For example, each ingredient is mixed by solution states and the method of evaporating a solvent or settling in a solvent is mentioned. In view of an industrial standpoint, the method of mulling each ingredient by a molten state is preferred. Kneading apparatus currently generally used, such as an extrusion machine of one axis or two axes and various kinds of kneaders, can be used for melt kneading. The high kneading machine of two axes is especially preferred. On the occasion of melt kneading, the range of 200–360 ** is desirable still more preferred, and the cylinder preset temperature of a kneading apparatus is 230–350 **.

[0028]Each ingredient may mix each ingredient uniformly with a tumbler or equipment like a Henschel mixer beforehand, when mulling, when required, mixing can be excluded, and the method of carrying out constant feeding to a kneading apparatus separately, respectively can also be used.

[0029]Although this mulled resin composite is fabricated by injection moulding, extrusion molding, and various kinds of other molding methods, beforehand, not through the process of a mull, the dry blend of it can be carried out at the time of injection moulding or extrusion molding, it can be mulled during melting processing operation, can be used as the resin composite of this invention, and can also obtain a fabricating-operation article directly. By carrying out membrane formation processing of the liquid-crystal-polyester-resin constituent of this invention, the heat-resistant outstanding gas barrier film can be obtained. As for the flow beginning temperature of this constituent, it is preferred that it is higher than the flow beginning temperature of liquid crystal polyester of an ingredient (A). If the flow beginning temperature of this constituent is lower than the flow beginning temperature of liquid crystal polyester, the mechanical properties of a constituent may deteriorate and it is not desirable.

[0030]In the temperature (flow beginning temperature) which begins to form an anisotropic melt phase among the liquid-crystal-polyester-resin constituents of this invention, Shear-rate 100SEC⁻¹ or 1000SEC⁻¹ at least on the other hand, In a temperature higher 20 ** than the melt viscosity (it is called the viscosity 1.) and flow beginning temperature which were preferably measured with both shear rates. The liquid-crystal-polyester-resin constituent whose values of a ratio (2/of viscosity viscosity 1) with the melt viscosity (it is called the viscosity 2.) measured with the same shear rate as measurement with flow beginning temperature are 0.1–0.7 is preferably used for film-ization. The liquid-crystal-polyester-resin constituent whose values of the ratio are 0.1–0.5 is used still more preferably. Membrane formation processing is not difficult

in a melt viscosity ratio being outside the above-mentioned range, or the improvement effect of the anisotropy of the tensile strength of the obtained film may not be enough, and is not preferred. Here, when flow beginning temperature is a basis of load 100 Kg/cm^2 and extrudes the resin heated with 4 ** the heating rate for /from a nozzle 1 mm in inside diameter, and 10 mm in length, melt viscosity is the temperature which shows 48000 poise. Membrane formation processing of the liquid-crystal-polyester-resin constituent of this invention can be carried out with a conventional method. Damping performances excellent in the Plastic solid which consists of a liquid-crystal-polyester-resin constituent of this invention, Solder heat resistance and light-gage physical properties are shown, and moreover this constituent is excellent also in membrane formation processability, Although the GASUBARIA nature of the Reason for being good of the obtained film is not necessarily clear, since the chemical reaction arose between liquid crystal polyester and an epoxy group content ethylenic copolymer, therefore the compatibility of liquid crystal polyester and an epoxy group content ethylenic copolymer improved, it thinks.

[0031]An inorganic bulking agent is used by request in the liquid-crystal-polyester-resin constituent of this invention. As such an inorganic bulking agent, calcium carbonate, talc, clay, Silica, magnesium carbonate, barium sulfate, titanium oxide, alumina, gypsum fibrosum, a glass flake, glass fiber, carbon fiber, an alumina fiber, silica-alumina fiber, a boric acid aluminum whisker, a potassium titanate fiber, etc. are illustrated.

[0032]To the liquid-crystal-polyester-resin constituent of this invention, further if needed An organic bulking agent, An antioxidant, a thermostabilizer, light stabilizer, fire retardant, lubricant, a spray for preventing static electricity, inorganic matter, or organic system colorant, Various kinds of additive agents, such as mold release improving agents, such as rust preventives, a cross linking agent, a foaming agent, a fluorescence agent, a smooth surface agent, a surface gloss improving agent, and a fluoro-resin, can be added in the inside of a manufacturing process, or a subsequent work process.

[0033]

[Working example]Hereafter, although an embodiment explains this invention, these are mere illustration and this invention is not limited to these.

(1) Measuring method flow beginning temperature of physical properties : it measured with the Shimazu quantity-ized type flow tester CFT-500 type. That is, when extruding the resin heated with 4 ** the heating rate for /under load 100 Kg/cm^2 from a nozzle 1 mm in inside diameter, and 10 mm in length, melt viscosity measured the temperature which shows 48000 poise.

Melt viscosity: Melt viscosity was the KYAPI log rough 1B by an Oriental energy machine company, is 0.5 mm in diameter of a die, and measured by shear-rate 100SEC^{-1} and 1000SEC^{-1} .

The tensile strength and load deflection temperature (TDUL):ASTM No. 4 tension dumbbell and the specimen for TDUL measurement (127-mm length x12.7-mm width x6.4-mm thickness) were fabricated, and tensile strength and TDUL (18.6 kg of load) were measured according to ASTM D638 and ASTM D648, respectively.

Izod impactive strength: According to JIS K7110, it measured at a room temperature and -40 ** by nothing [notch] about the specimen (6.4-mm thickness).

[0034]Vibration-suppression nature: Vibration suppression nature used the E. I. du Pont de Nemours viscoelasticity measuring apparatus DMA type, carried out temperature up of each injection-molded product by the bottom of a nitrogen atmosphere, and 5 ** / min with the resonant frequency measurement method, performed viscoelasticity determination, and judged that what has a high loss tangent (tandelta) is [vibration suppression nature] good.

Light-gage physical properties: Injection moulding of the constituent was performed with predetermined molding temperature and a die temperature using a metallic mold the thickness of 0.5 mm, 75 mm in length, and 5 mm [of a neck part] in width. The tensile test was done using the obtained dumbbell specimen, and it asked for a pace of expansion and tensile strength.

Light-gage flow length: The flow length of the length direction in four rectangles when the constituent of this invention is filled up with 340 ** under a fixed radiation condition using the metallic mold of four-piece picking which has the thickness of 0.3 mm, 46 mm in length, and a 5-

mm-wide rectangle was measured, and it expressed with the average value.

Weld-part intensity, weld-part [non-] intensity: A specimen shown in drawing 1 from a constituent of this invention was fabricated. This specimen was 38 mm in 3 mm in thickness, 64 mm of outer sizes, and inside dimension. A slash part (64x13 mm) including a weld line shown in drawing 1 from now on was started, it bent and distance between spans of 40 mm measured flexural strength by a part for 2-mm/in speed. A non-weld part (64x13 mm) was started from a specimen of identical shape, and flexural strength was measured similarly.

Solder heat-resistant temperature: Fabricate a 0.8-mm-thick JIS1 (1/2) item dumbbell, take out after holding for 60 seconds at ***** and the temperature to the 260 ** solder bath which consists of 60% of tin, and 40% of lead, and observe appearance. Then, temperature up of these every 10 ** of solder baths was carried out, the same examination was done, and it asked for a maximum temperature from which the specimen does not produce foaming or modification. For example, solder heat-resistant temperature at the time of producing foaming or modification for the first time at 310 ** is 300 **.

(ii) Film-properties film appearance : an obtained constituent film was observed with the naked eye, and the following standards estimated.

O Appearance is good and an irregular color is not accepted.

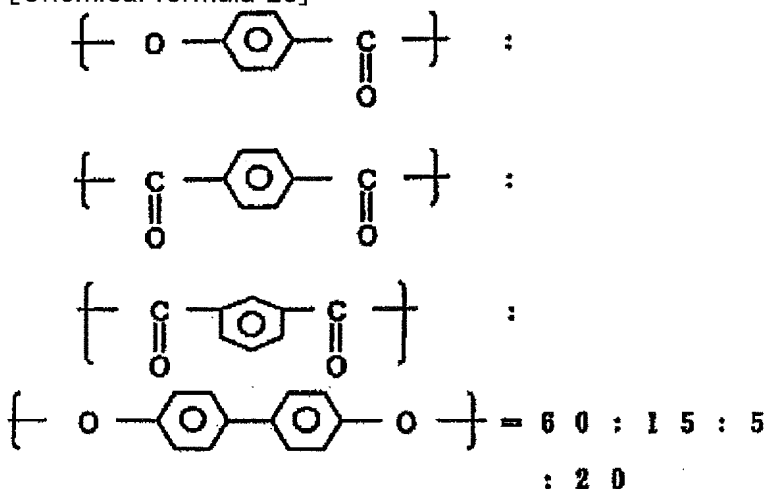
** irregular color is accepted.

Oxygen-gas transmissivity: In accordance with the JIS K7126 A method (differential pressure method), it measured using oxygen gas at the temperature of 20 **.

Moisture vapor transmission: According to JIS Z0208 (cup method), it measured on the conditions of the temperature of 40 **, and 90% of relative humidity. Oxygen gas transmissivity and moisture vapor transmission converted film thickness into 25 micrometers, and asked for it. [0035](2) 10.8 kg (60 mol) of liquid-crystal-polyester (i)p-acetoxybenzoic acid of an ingredient (A), Teaching 2.49 kg (15 mol) of terephthalic acid, 0.83 kg (5 mol) of isophthalic acid, and 5.45 kg (20.2 mol) of 4,4'-diacetoxydiphenyl to a polymerization tank with a tandem-type impeller, and agitating under a nitrogen gas atmosphere, temperature up was carried out and it was made to polymerize at 330 ** for 1 hour. It was made to polymerize under powerful churning, removing the acetic acid which carries out a byproduction in the meantime. Then, the system was cooled gradually and the polymer obtained at 200 ** was taken out out of the system. The hammermill made from Hosokawa Micron ground this obtained polymer, and it was considered as a particle of 2.5 mm or less. By carrying out 3 time processings of this at 280 ** under a nitrogen gas atmosphere in a rotary kiln further, all the aromatic polyester which consists of the following repeated structure unit of the particle state whose flow temperature is 324 ** was obtained. This liquid crystal polyester is written as A-1 below. This polymer showed optical anisotropy above 340 ** under application of pressure. It was $\eta_{inh}=2.5$. The repeated structure unit of the liquid crystal polyester A-1 is as follows.

[0036]

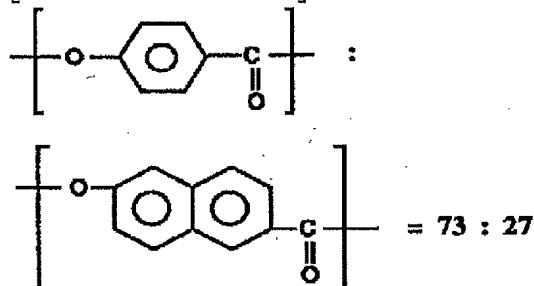
[Chemical formula 20]



[0037](ii)p- teaching 16.6 kg (12.1 mol) of hydroxybenzoic acid, 8.4 kg (4.5 mol) of 6-hydroxy-2-naphthoic acid, and 18.6 kg (18.2 mol) of acetic anhydrides to a polymerization tank with a tandem-type impeller, and, Temperature up was carried out stirring under a nitrogen gas atmosphere, and 1 hour and a pan were polymerized at 320 ** under decompression of 2.0torr at 320 ** for 1 hour. In the meantime, distilling acetic acid which carries out a byproduction was continued out of a system. Then, a system was cooled to **** and polymer obtained at 180 ** was taken out out of a system. After grinding this obtained polymer like above (i), all the aromatic polyester which consists of the following repeating unit of particle state whose flow temperature is 270 ** was obtained by carrying out 5 time processings at 240 ** under a nitrogen gas atmosphere in a rotary kiln. This liquid crystal polyester is written as A-2 below. This polymer showed optical anisotropy above 280 ** under application of pressure. It was $\eta_{inh}=5.1$. The ratio of a repeated structure unit of the liquid crystal polyester A-2 is as follows.

[0038]

[Chemical formula 21]



[0039](3) These copolymers used as an epoxy group content ethylenic copolymer ingredient (B) of an ingredient (B) are as follows.

abbreviated-name B-1 -- Sumitomo Chemical Co., Ltd. make Trade name Bond first 7L and presentation Ethylene / glycidyl methacrylate / methyl acrylate =67/3/30, MFR(190 **, 2.16 kg loads) =9g/10 minutes.

Rate of flexural rigidity =60kg/cm².

abbreviated-name B-2 -- Sumitomo Chemical Co., Ltd. make Trade name Bond first 2C and presentation Ethylene/glycidyl methacrylate =94/6, MFR(190 **, 2.16 kg loads) =3g/10 minutes.

Rate of flexural rigidity =1000kg/cm².

abbreviated-name B-3 -- Sumitomo Chemical Co., Ltd. make Trade name Bond first 20B and presentation Ethylene / glycidyl methacrylate / vinyl acetate =83/12/5, MFR(190 **, 2.16 kg loads) =20g/10 minutes.

Rate of flexural rigidity =430kg/cm².

[0040]After mixing each ingredient with a Henschel mixer with stabilizer by the presentation of the one to Embodiments 1-5 and comparative example 2 table 1, Physical-properties measurement was performed in the aforementioned way about the mold goods which mulled the constituent with the cylinder preset temperature of 327 ** using the Ikegai Corp. make PCM-30 type twin screw extruder, and were injection molded with the molding temperature of 347 **, and the die temperature of 80 ** using the NISSEI PLASTIC INDUSTRIAL CO., LTD. make PS40E5ASE type injection molding machine. The obtained result is shown in Table 1 - 3. The constituent obtained by the above-mentioned method using the product VSmade from Tanabe Plastics20-20 type single screw extruder provided with the T die The cylinder preset temperature of 350-360 **, It extruded with the screw speed of 80 rpm from the with the slit width of 10 cm, and a slit spacing of 0.7 mm T die, it rolled round by 4 m/min to the longitudinal direction, and the 20-50-micrometer-thick film was obtained. The physical-properties measurement result of this film is shown in Table 1 - 3.

[0041]After mixing each ingredient with a Henschel mixer with stabilizer by the presentation of the three to Embodiment 6 and comparative example 4 table 4, Physical-properties

measurement was performed in the aforementioned way about the mold goods which mulled the constituent with the cylinder preset temperature of 257 ** using the Ikegai Corp. make PCM-30 type twin screw extruder, and were injection molded with the molding temperature of 258 **, and the die temperature of 60 ** using the NISSEI PLASTIC INDUSTRIAL CO., LTD. make PS40E5ASE type injection molding machine. The obtained result is shown in Table 4 - 6. Production and its physical-properties measurement were performed for the film like the aforementioned Embodiments 1-5 except the cylinder preset temperature of the extrusion machine having been the constituent obtained by the above-mentioned method 280-310 **. The obtained result is shown in Table 4 - 6.

[0042]

[Table 1]

組 成 (重量%)			物 性												
			引張試験		TDL (℃)	アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)		t e m p (25℃) (150℃)		熱的物性			非晶化率 (%)	引張強度 (kg/cm ²)	
成分(A)の 液品割合	成分(B)の 原料混合 割合	その他 成分	伸び率 (%)	破断強度 (kg/cm ²)	室温	-40℃	破断点強度 (kg/cm ²)	伸び率 (%)	熱重量減 (300℃, mm)	非晶化率 (%)	引張強度 (kg/cm ²)				
実施例 1	A-1 98	B-1 2	0	7.5	1700	259	83	27	0.08	0.06	9.0	3040	177	740	250
" 2	A-1 95	B-1 5	0	7.8	1730	254	86	28	0.08	0.07	9.4	3090	184	730	290
" 3	A-1 90	B-1 10	0	10.1	1990	243	破断せず	33	0.07	0.09	9.1	3000	191	700	320
" 4	A-1 80	B-1 20	0	10.4	1360	238	56	35	0.11	0.12	8.8	2350	150	610	310
" 5	A-1 70	B-1 30	0	9.4	990	215	43	28	0.12	0.14	8.2	1760	103	520	300
比較例 1	A-1 100	0	0	5.2	1620	265	70	30	0.04	0.03	4.0	3080	182	780	200
" 2	A-1 80	0	20 ²¹	1.2	790	201	7	2	0.03	0.02	2.1	1040	85	460	250

※ 1 住友化学工業（株） 低密度ポリエチレン、スミカセ F-101（製法特許）
(融け特性：230℃/g/cm²)

(伸び率: 2900 kg/cm²)

*1 住友化学工業 (株) 製 低密度ポリエチレン、スミカセン F-101 (標準品)

[0043]

[Table 2]

	ハンダ 耐熱温度 (℃)	フィルム 外 観	水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$)	酸素透過率 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$)
実施例 1	300	△	0.3	0.3
" 2	280	○	0.4	0.3
" 3	290	○	0.3	0.2
" 4	290	○	0.4	0.4
" 5	280	○	0.5	0.4
比較例 1	300	成膜不可	—	—
" 2	280	成膜不可	—	—

[0044]

[Table 3]

	流動開始 温度 (F.T)	溶解粘度 1	溶解粘度 2	溶解粘度 3	溶解粘度 4	溶解粘度の比	
		FTで測定		FT+20℃で測定		粘度比1	粘度比2
		100sec ⁻¹	1000sec ⁻¹	100sec ⁻¹	1000sec ⁻¹	溶解粘度3/溶解粘度1	溶解粘度4/溶解粘度2
	(℃)	poise	poise	poise		100sec ⁻¹ の場合	1000sec ⁻¹ の場合
実施例 1	321	43000	8200	4900	1000	0.102	0.122
実施例 2	321	47000	8400	5500	1200	0.111	0.143
実施例 3	322	44000	7800	6300	1400	0.143	0.178
実施例 4	326	42000	7400	7800	1800	0.181	0.250
実施例 5	332	37000	6800	6500	2150	0.257	0.316
比較例 1	320	48000	8200	8000	700	0.083	0.085
比較例 2	245	23000	4200	18000	3400	0.783	0.810

*1 住友化学工業株式会社製 低密度ポリエチレン、スミカセン F-101 (登録商標)

[0045]

[Table 4]

	組 成 (重量%)		物 性										
			引張試験		T _{01L} (℃)	アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)		tan δ (150℃) (25℃)		弾肉特性 伸び率 (%) 破断点強度 (kg/cm ²)		非弾性強度 (kg/cm ²)	弾性強度 (kg/cm ²)
成分(A)の 液晶剤は75%	成分(B)の エポキシ含有 液晶剤は25%	伸び率 (%)	破断点強度 (kg/cm ²)		室 温 -40℃								
比較例3	A-2 82	B-2 8	13.7	1990	180	破断せず	15	0.08	0.09	12.4	1830	780	280
実施例6	A-2 80	B-2 20	12.8	1280	158	86	32	0.10	0.11	10.8	1770	670	300
比較例4	A-2 100	0	11.5	1740	183	71	31	0.02	0.02	6.9	1970	920	亀裂発生 測定不可

[0046]
[Table 5]

	フィルム 外 観	水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$)	酸素透過率 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$)
比較例 3	△	0. 4	0. 3
実施例 6	○	0. 4	0. 4
比較例 4	成膜不可	—	—

[0047]

[Table 6]

	流動開始 温度 (FT) (°C)	溶融粘度 1	溶融粘度 2	溶融粘度 3	溶融粘度 4	溶融粘度の比	
		FTで測定	FTで測定	FT+20°Cで測定		粘度比 1	粘度比 2
		100sec ⁻¹	1000sec ⁻¹	100sec ⁻¹	1000sec ⁻¹	溶融粘度 3 / 溶融粘度 1	溶融粘度 4 / 溶融粘度 2
		poise	poise	poise		100sec ⁻¹ の場合	1000sec ⁻¹ の場合
比較例 3	265	4200	7600	8500	1800	0.202	0.237
実施例 6	268	4100	7200	13000	3000	0.317	0.416
比較例 4	269	5600	9200	4800	1500	0.088	0.163

[0048]

[Effect of the Invention] It has solder heat resistance, membrane formation processability, and GASUBARIA nature, and moreover weld strength, damping performances, and light-gage physical properties are improved, and the liquid-crystal-polyester-resin constituent of this invention is inexpensive. This resin composite is used by injection moulding or extrusion molding taking advantage of such the characteristic suitably for mold goods, a sheet, a tube, a film, fiber, laminated material, a coating material, etc.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The figure showing weld part intensity and the form of the specimen for non-weld part intensity measurement.

[Explanations of letters or numerals]

1. Weld line.
2. Logging part.
3. Gate.

[Translation done.]

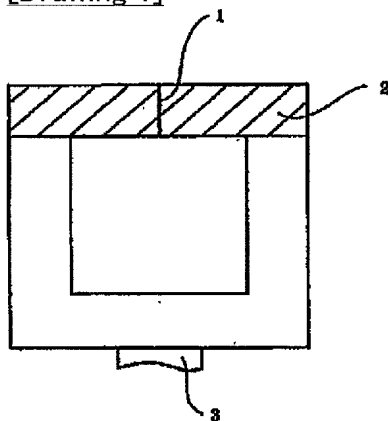
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]